



聚苯并咪唑基质子交换膜的 显微红外分析

No.FTIR-002

摘要：由原位混合和共混两种方法制得磺化聚醚醚酮（SPEEK）和聚苯并咪唑（PBI）共混膜。用FTIR显微红外分析共混膜中两种聚合物的混合状态，分析结果表明用原位混合方法制得的膜形成了盐结构，而用共混方法并未得到此结构，并通过改变一系列光阑尺寸大小进行分析，得到PBI与SPEEK在共混膜中的分布状况。

关键词：FTIR 显微红外 聚苯并咪唑基质子交换膜 PBI SPEEK

SPEEK用于直接甲醇燃料电池（DMFC）中作为质子交换膜时，存在在甲醇溶液中过度溶胀，力学性能下降的缺点。为了解决这个问题，实验中加入PBI以提高机械性能和耐甲醇渗透性。PBI的含量及其分布对共混膜的电性能影响很大。

随着FTIR仪器的发展，在高聚物结构的研究中，红外光谱法成为极为重要的手段之一，可用于高聚物结晶、取向、共混等结构及动态过程的研究。很多情况下，有机共混高聚物中各组分元素基本相同，其间主要差异是官能基团的不同，红外可以对共混共聚物中特定基团进行定性定量的分析，显微红外则可以得到特定基团在共混高聚物中的分布信息。本文通过显微红外分析[1,2]由原位混合和共混两种方法制得的SPEEK与PBI共混膜中的两种组分的混合状态；通过改变一系列光阑大小分析PBI在共混膜中的分布形态。通过对比不同膜的红外光谱图，发现原位混合制得的共混膜中形成了期望所得的

铵盐，在 2014cm^{-1} 处出现对应亚铵盐的特征峰，而共混制得的共混膜中并未得到这种结构（如图2）。根据红外光谱图，对成盐样品进行红外显微测试，SPEEK选取对应共轭羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的 1654cm^{-1} 峰或对应磺酸基中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动的 1078cm^{-1} 峰做为特征峰；PBI选取对应亚铵盐 2014cm^{-1} 峰做为特征峰。

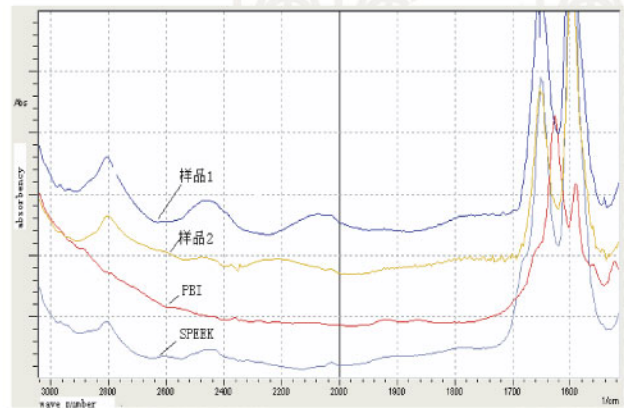


图2 样品1, 2, SPEEK、PBI红外光谱图 ($1500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$)

先采用 $400 \times 400 \mu\text{m}$ 大光阑，在 $3500 \times 3500 \mu\text{m}$ 二维区域中扫描，得到立体图（图3a）。在其差异度相对小的平滑区，选择一个 $400 \times 400 \mu\text{m}$ 的分区作为固定对象进行测试，将光阑由大至小调节，得到各扫描图像，以光阑为 $15 \mu\text{m}$ 为例，所选步长X, Y方向各为 $25 \mu\text{m}$ ， 17×17 点扫描，其形貌分布立体图（图3b）。

图3中，对一系列光阑变化后结果取比值峰最大值Max与最小值Min，以相对差异值： $\text{Diff} = (\text{Max} - \text{Min}) / \text{Max}$ 与光阑大小的变化相结合找到变化趋势，得到组分分布信息。

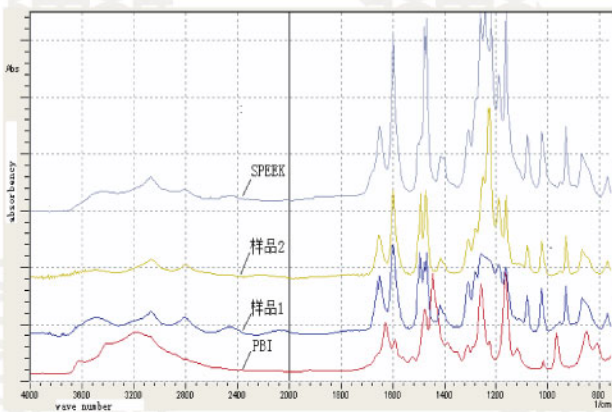
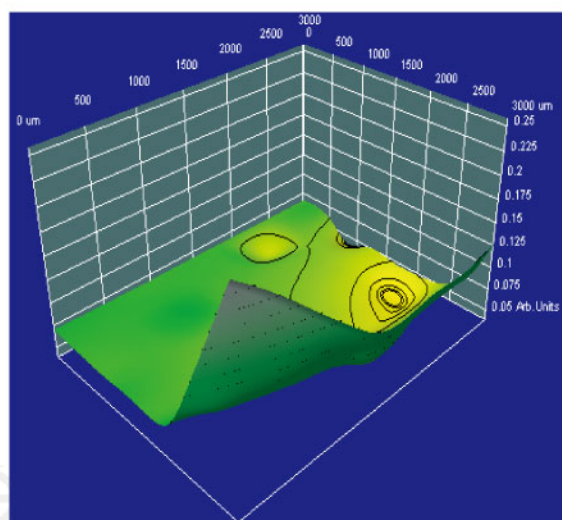


图1样品1, 2, SPEEK, PBI红外光谱图 ($750 \sim 4000\text{cm}^{-1}$)

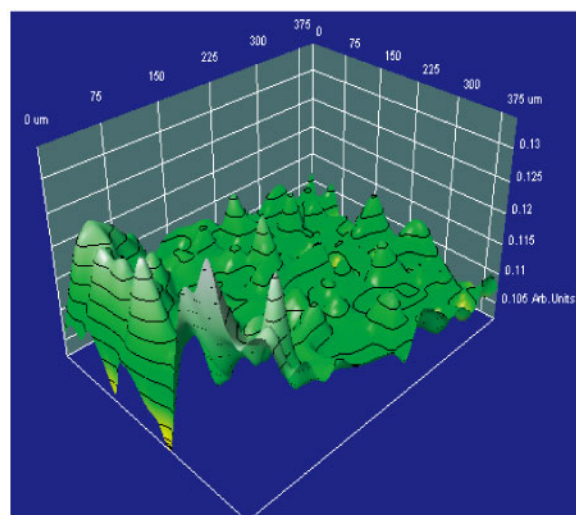
图3的结果显示出对任一种制法所得的膜，其不均匀的差异度在测试范围随光阑减小而增大，并且通过相对差异值随光阑变化的对比发现，其峰值变化范围相对值也随光阑减小而增大。大光阑观测会使局部基团聚集差异被大区域平均化，使总体差异度减小且趋于平滑。随光阑减小，其结果更能细致反映出其基团聚集。在 $400 \times 400 \mu\text{m}$ 光阑下得到的二维分布图内仍有大区域的平滑区域，如图3a，即分布相对均匀的区。而到 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 光阑后，分布出现明显聚集区，如图3b。

无论以羧基还是磷酸基为基准，其差异变化相对值都在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 光阑开始出现明显上升，其分散尺寸的均匀度在此范围出现明显变化，说明有这个尺度的宏观聚集。并且在所选最小测试光阑 $15 \times 15 \mu\text{m}$ 以后，这种组分分布不均匀性更趋明显。

综上所述，通过红外光谱的分析和显微红外光谱的观察，不但得到了共混膜中PBI和SPEEK的分布状况，而且证实了直接共混制成的膜不能成盐，而原位混合制得的膜可以成盐的实验结果，为合成制备性能良好的共混膜奠定了基础。



a: $400 \times 400 \mu\text{m}$ 光阑，
步长在X, Y方向: $430 \mu\text{m}$, 7×7 点扫描



b: 400×400 分区，光阑 $15 \mu\text{m}$ ，
步长X, Y: $25 \mu\text{m}$, 17×17 点扫描

图3 原位共混膜显微红外测试图 ($2014 \text{ cm}^{-1}/1654 \text{ cm}^{-1}$ 峰高比值的二维分布)

参考文献

- [1]. K. ARTYUSHKOVA, B. WALL et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(11): 1549–1558
- [2]. 吴瑾光 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用, 科学技术文献出版社, 1994